

## Method for producing planographic printing plates and printing plates produced according to this method

**Patent number:** EP0537633  
**Publication date:** 1993-04-21  
**Inventor:** ELSAESER ANDREAS DR (DE); BRENK MICHAEL DR (DE)  
**Applicant:** HOECHST AG (DE)  
**Classification:**  
- **international:** B41N3/03  
- **european:** B41N3/03E  
**Application number:** EP19920117258 19921009  
**Priority number(s):** DE19914134143 19911016

**Also published as:**

 US5314787 (A1)  
 JP5221178 (A)  
 DE4134143 (A1)  
 EP0537633 (B1)

**Cited documents:**

 EP0069320  
 EP0218160  
 EP0154200

**Abstract of EP0537633**

Roughened, anodised and hydrophilised planographic printing plates which are provided with a radiation-sensitive coating, are exposed and are developed in an aqueous alkaline solution are, after the hydrophilisation, treated with a salt solution of a divalent or polyvalent cation in a concentration of at least 0.02 mol/l. <??>The printing plate is provided with a positive-or negative-working, radiation-sensitive coating.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 537 633 A1**

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 92117258.1

⑮ Int. Cl. 5: **B41N 3/03**

⑭ Anmeldetag: **09.10.92**

⑯ Priorität: **16.10.91 DE 4134143**

⑰ Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**21.04.93 Patentblatt 93/16**

Postfach 80 03 20

W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

⑯ Benannte Vertragsstaaten:  
**DE FR GB IT NL**

⑰ Erfinder: **Elsässer, Andreas, Dr.**

**Hertastrasse 1b**

**W-6270 Idstein(DE)**

Erfinder: **Brenk, Michael, Dr.**

**Marcobrunner Strasse 26**

**W-6200 Wiesbaden(DE)**

⑯ Verfahren zur Herstellung von Flachdruckformen und danach hergestellte Flachdruckformen.

⑯ Aufgerauhte, eloxierte und hydrophilierte Flachdruckplatten, die strahlungsempfindlich beschichtet, belichtet und in einer wäßrig-alkalischen Lösung entwickelt werden, erhalten nach der Hydrophiliierung eine Behandlung mit einer Salzlösung eines zwei- oder mehrwertigen Kations in einer Konzentration von mindestens 0,02 mol/l.

Die Druckplatte ist mit einer positiv oder negativ arbeitenden strahlungsempfindlichen Beschichtung versehen.

**EP 0 537 633 A1**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Flachdruckformen aus aufgerauhten, eloxierten und hydrophilierten Flachdruckplatten, die strahlungsempfindlich beschichtet, belichtet und in einer wäßrig-alkalischen Lösung entwickelt werden, und danach hergestellte Flachdruckformen.

Als vorsensibilisierte Flachdruckplatten werden Aluminiumträger in Band-, Platten- oder Folienform verwendet, die mit positiv oder negativ arbeitenden strahlungsempfindlichen Beschichtungen versehen sind.

Folgende strahlungsempfindlichen Beschichtungen werden üblicherweise hierfür eingesetzt:

- positiv oder negativ arbeitende Diazoverbindungen,
- negativ arbeitende Mischungen aus olefinisch ungesättigten Verbindungen und Photoinitiatoren und
- positiv arbeitende Mischungen mit Photohalbleitern.

Als Filmbildner enthalten diese Beschichtungen Polymere mit funktionellen Einheiten, die die Entwicklung der Beschichtungen nach der bildmäßigen Belichtung und gegebenenfalls weiteren Verarbeitungsschritten, wie Temperung oder Betonierung, in den wäßrig-alkalischen Entwicklerlösungen sicherstellen. Beispiele solcher funktioneller Einheiten sind -COOH, -SO<sub>3</sub>H, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -SH, -OH und -NH<sub>2</sub>.

Als alkalische Komponenten enthalten die Entwicklerlösungen neben weiteren Inhaltsstoffen, wie Tensiden, Hydrotropen, Lösemitteln, Komplexbildnern etc., in der Regel Alkalisilikate. Silikate besitzen den Vorteil, daß sie die im Eloxierschritt aufgebaute Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht der Trägeroberfläche deutlich weniger als andere alkalische Agentien angreifen.

Dennoch treten in der Praxis Probleme auf, und zwar insbesondere derart, daß das auf der Vorder- und Rückseite des Aluminiumträgers gebildete Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Entwicklungsprozeß einem zum Teil starken Abbau unterliegt. Dabei entsteht insbesondere auf der Rückseite des Aluminiumträgers, die nur einen relativ dünnen Oxidbelag aufweist, ein gelartiger Belag, der sich auf den Abquetschwalzen der Entwicklungsgeräte ansammelt und von dort auf die entwickelten Flachdruckformen rückübertragen werden kann. Um die hieraus resultierenden Störungen im Druckprozeß zu vermeiden, ist es daher unvermeidlich, dieser Verschmutzung durch regelmäßige Reinigung der Entwicklungsgeräte vorzubeugen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren der eingangs beschriebenen Art so zu verbessern, daß der Abbau des Oxidbelags auf der Vorder- und Rückseite des Aluminiumträgers und die dadurch bedingten Verschmutzungen der Druckformen sowie der Entwicklungsgeräte vermieden bzw. wirksam reduziert werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Flachdruckplatte nach der Hydrophilierung mit einer Salzlösung eines zwei- oder mehrwertigen Kations in einer Konzentration von mindestens 0,02 mol/l behandelt wird.

Kationenkonzentrationen unterhalb von 0,02 mol/l - wie sie beispielsweise in hartem Wasser vorliegen - zeigen keine hinreichende Wirksamkeit in der Verbesserung der Alkalistabilität der Eloxalschicht. Der bevorzugte Konzentrationsbereich liegt zwischen 0,04 und 0,4 mol/l.

Als besonders geeignete Kationen sind die zwei- bzw. dreiwertigen Ionen der Elemente der 2. und 3. Hauptgruppe und der 3. Nebengruppe des Periodensystems zu nennen. Jedoch zeigen auch die zwei- bzw. dreiwertigen Kationen von V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Sn und Pb eine gute Wirksamkeit.

Als Anionen eignen sich grundsätzlich sowohl anorganische als auch organische, mono- wie polyvalente Anionen, wobei die Auswahl insbesondere von der Löslichkeit der entsprechenden Salze bestimmt wird.

Die Behandlung der Rückseite des Aluminiumträgers mit der Salzlösung erfolgt bevorzugt bei einer Temperatur zwischen 20 und 90 °C in Zeiten zwischen 1 Sekunde und 1 Minute.

Die Applizierung der Salzlösung erfolgt mittels der üblichen Techniken, z. B. Sprühen, Spülen oder Tauchen, am einfachsten nach der Hydrophilierung der Vorderseite und vor Aufbringung der lichtempfindlichen Beschichtung. Die Spülung der Rückseite kann auch nach dem Aufbringen der lichtempfindlichen Beschichtung vorgenommen werden. Eine Trocknung nach der Behandlung mit der Salzlösung bei Temperaturen zwischen 50 und 250 °C kann vorteilhaft sein.

Die weitere Ausgestaltung des Verfahrens ergibt sich aus den Verfahrensmaßnahmen der Ansprüche 10 bis 16.

Für die sonstigen Behandlungsschritte der Trägeroberfläche, wie Beizung, Aufrauhung, Zwischenbeizung und Eloxierung, ergeben sich in bezug auf den Stand der Technik keine weiteren Besonderheiten.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Flachdruckformen zeichnen sich dadurch aus, daß der Aluminiumträger der Flachdruckplatte mit einem Kopierlackfilm beschichtet ist und daß der Kopierlackfilm durch Trocknen einer Kopierlacklösung gebildet wird. Die Ausgestaltung weiterer Flachdruckformen nach der Erfindung ergibt sich aus den Ansprüchen 18 bis 20.

Der Vorteil des Verfahrens und der danach hergestellten Flachdruckformen liegt darin, daß durch die Behandlung mit der Salzlösung der Angriff der wäßrig-alkalischen Entwicklerlösung auf die Oxidschicht auf der Vorder- und Rückseite des Trägermaterials unterbunden wird.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern im Detail den Gegenstand der Erfindung und sind den Vergleichsbeispielen gegenübergestellt.

1. Beispiele für die Behandlung der Oxidschicht nach der Hydrophilierung mit unterschiedlichen Salzlösungen bei gleicher Temperatur

5 Ein walzblankes Aluminiumband der Stärke 0,3 mm wird in NaOH gebeizt, in Salzsäure elektrolytisch aufgerauht (Rz-Wert nach DIN 4768: 5,0  $\mu\text{m}$ ), in Schwefelsäure eloxiert (Oxidgewicht auf der Vorderseite 4,0 g/m<sup>2</sup>, am Rand der Rückseite 1,7 g/m<sup>2</sup>, in der Mitte der Rückseite 0,3 g/m<sup>2</sup>) und mit Polyvinylphosphonsäurelösung entsprechend der DE-B 16 21 478 hydrophiliert. Danach wird das Aluminiumband mit verschiedenen 0,02 bis 0,4 molaren Salzlösungen (siehe Tabelle 1) 1 bis 60 s bei 20 bis 90 °C besprüht und dann mit einer Kopierlacklösung beschichtet, die folgende Bestandteile enthält:

10 a) ein Kresol-Formaldehyd-Novolakharz,  
 b) ein Veresterungsprodukt eines 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4- oder -5-sulfonylchlorids mit einem Phenolderivat,  
 15 c) eine bei Bestrahlung eine starke Säure bildende Verbindung,  
 d) ein kationischer Farbstoff und  
 e) ein Lösemittel oder Lösemittelgemisch mit einem Siedepunkt kleiner 200 °C.

20 In einem speziellen Ausführungsbeispiel enthält die Kopierlacklösung folgende Bestandteile:  
 5,00 Gew.-% Kresol-Formaldehyd-Novolakharz mit einer Hydroxylzahl von 420 nach DIN 53783/53240 und einem Molekulargewicht (Mw) nach GPC von 10000 (Polystyrol-Standard),  
 1,20 Gew.-% Veresterungsprodukt von 3 mol 1,2-Naphthochinon-2-diazid-5-sulfonyl-chlorid und 1 mol 2,3,4-Trihydroxy-benzophenon,  
 0,15 Gew.-% 1,2-Naphthochinon -2-dazid-4-sulfo-nylchlorid,  
 25 0,05 Gew.-% Victoriareinblau (C.I. 44045) und  
 ad 100 Gew.-% eines Lösemittelgemisches aus Methylethylketon und Propylenglykolmonomethylether (40/60).

25 Der Kopierlackfilm wird eine Minute lang bei 125 °C getrocknet. Das Filmgewicht beträgt 1 bis 3 g/m<sup>2</sup>, insbesondere 2,4 g/m<sup>2</sup>.

30 Die vorsensibilisierten Flachdruckplatten werden zu Druckformen verarbeitet. Die Platten werden in einem Vakuum-Kontaktkopierrahmen durch Evakuieren mit einem Testbild kontaktiert, mit einer 5-kW-metallhalogeniddotierten Quecksilberdampflampe im Abstand von 110 cm so belichtet, daß nach Entwicklung eine offene Stufe 4 im UGRA-Offset-Testteil resultiert, was einer Hochbelichtung zur Filmkantenlimierung entspricht.

35 Danach wird eine Minute lang bei 25 °C in einem Entwicklungsgerät (VA 86 der Hoechst AG) mit einem Kaliumsilikat-Entwickler, der einen Gesamtalkaligehalt von 0,95 mol/l aufweist, entwickelt.

Es erfolgt eine Beurteilung durch Augenscheinnahme, inwieweit es beim Entwicklungsprozeß zu einem Abbau der Oxidschicht des Trägermaterials kommt. Visuell macht sich der Abbau in Form eines weißen, streifigen Belags auf der Rückseite des Trägermaterials bemerkbar.

40 Das Bewertungsschema in der nachfolgenden Tabelle 1 lautet wie folgt:

(+) = starker Oxidabbau  
 (0) = leichter Oxidabbau (d.h. vor allem im Randbereich der Rückseite)  
 (-) = Oxidabbau nicht feststellbar

10

Tabelle 1

15

20

25

30

35

40

45

50

Beispiele	Salz	Bewertung
1- 1	MgCl <sub>2</sub>	-
1- 2	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-
1- 3	CaCl <sub>2</sub>	-
1- 4	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-
1- 5	Ca-Acetat	-
1- 6	SrCl <sub>2</sub>	-
1- 7	Sr-Lävulinat	-
1- 8	BaCl <sub>2</sub>	-
1- 9	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-
1-10	ScCl <sub>3</sub>	-
1-11	Sc <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-
1-12	LaCl <sub>3</sub>	-
1-13	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-
1-14	TiCl <sub>3</sub>	-
1-15	VSO <sub>4</sub>	-
1-16	CrCl <sub>2</sub>	-
1-17	MnBr <sub>2</sub>	-
1-18	NiCl <sub>2</sub>	-
1-19	CuCl <sub>2</sub>	-
1-20	ZnSO <sub>4</sub>	-
1-21	AlCl <sub>3</sub>	-
1-22	SnCl <sub>2</sub>	-
1-23	Pb-Acetat	-

55

Tabelle 1, Fortsetzung

5	Vergleichsbeispiele	Salz	Bewertung
10	1-24	ohne Spülung	+
	1-25	nur VE-Wasser	+

2. Beispiele für die Behandlung der Oxidschicht nach der Hydrophilierung mit der gleichen Salzlösung bei unterschiedlichen Temperaturen

15 Eine in Salpetersäure elektrolytisch aufgerauhte (Rz-Wert nach DIN 4768: 3,2 µm), in Schwefelsäure eloxierte (Oxidgewicht auf der Vorderseite 2,0 g/m<sup>2</sup>, am Rand der Rückseite 1,2 g/m<sup>2</sup>, in der Mitte der Rückseite 0,2 g/m<sup>2</sup>) Aluminiumfolie der Stärke 0,3 mm wird mit Polyvinylphosphonsäure entsprechend der 20 DE-B 16 21 478 hydrophiliert, 1 bis 60 s bei verschiedenen Temperaturen (siehe Tabelle 2) in eine Ca-Salzlösung mit mehr als 0,02 mol/l, z. B. in 0,15 molare CaCl<sub>2</sub>-Lösung, getaucht, 15 s bei 120 °C getrocknet und dann mit einer Kopierlacklösung beschichtet, die folgende Bestandteile enthält:

25 a) ein Kresol-Formaldehyd-Novolakharz,  
b) ein Veresterungsprodukt eines 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4- oder -5-sulfonylchlorids mit einem Phenolderivat,  
c) eine bei Bestrahlung eine starke Säure bildende Verbindung,  
d) einen kationischen Farbstoff und  
e) einen Kieselsäurefüllstoff mit einer mittleren Korngröße von 3 bis 5 µm,  
f) ein Tensid auf Basis von Dimethylsiloxan- und Ethylenoxideinheiten und  
30 g) ein Lösemittel oder Lösemittelgemisch mit einem Siedepunkt kleiner 200 °C.

35 In einem speziellen Ausführungsbeispiel enthält die Kopierlacklösung folgende Bestandteile:  
4,80 Gew.-% Kresol-Formaldehyd-Novolakharz mit einer Hydroxylzahl von 420 nach DIN 53783/53240 und einem Molekulargewicht (Mw) nach GPC von 10000 (Polystyrol-Standard),  
1,05 Gew.-% Veresterungsprodukt von 3 mol 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4-sulfonylchlorid und 1 mol 2,3,4-Trihydroxybenzophenon,  
0,05 Gew.-% 2-(4-Styrylphenyl)-4,6-bis-trichlormethyl-s-triazin,  
0,10 Gew.-% Kristallviolett (C.I. 42555) und  
1,00 Gew.-% Kieselsäurefüllstoff mit einer mittleren Korngröße von 3,9 µm,  
0,10 Gew.-% Tensid auf Basis von Dimethylsiloxan- und Ethylenoxideinheiten,  
40 ad 100 Gew.-% eines Lösemittelgemisches aus Tetrahydrofuran und Propylenglykolmonomethylether (55/45).

Der Kopierlackfilm wird 1 Minute bei 125 °C getrocknet. Das Filmgewicht beträgt 1,8 g/m<sup>2</sup>.

45 Die Verarbeitung der gefertigten Flachdruckplatten mit einer umkehrbaren Positivschicht geschieht folgendermaßen:

- Belichtung in einem Kopierrahmen wie in den Beispielen unter Punkt 1) durch eine Testvorlage, 60 s lang,  
- 1-minütige Temperung bei 135 °C in einem Durchlaufofen,  
- Abkühlung durch Umluftkühlung, 10 s lang,  
- Ausbelichtung ohne Vorlage mit UV-A-Leuchtstofflampen einer Strahlungsleistung von 240 Watt, 30 s lang in einem Durchlaufgerät,  
50 - Entwicklung in einem Gerät wie in den Beispielen unter Punkt 1) bei einer Verarbeitungsgeschwindigkeit der Druckplatten von 0,5 m/min.

55 Zur Entwicklung wird ein Kaliumsilikat-Entwickler entsprechend der DE-A 40 27 299 mit einem Gesamtalkaligehalt von 1,3 mol/l und einem Gehalt an Polyglykol-1000-dicarbonsäure von 0,6 Gew.-% eingesetzt.

Untersucht wird neben dem Kriterium Oxidabbau, der wie in den Beispielen unter Punkt 1) bewertet wird, das kopiertechnische Verhalten, d.h. Lichtempfindlichkeit, Wiedergabe, Farbschleier, Unterstrahlungsanfälligkeit, und das drucktechnische Verhalten, d.h. Freilaufen, Wasserbedarf, Auflage, der so gefertigten

Flachdruckplatten.

Tabelle 2

5

	Beispiele	Temperatur in °C	Oxidabbau	Verhalten Kopie/Druck
10	2- 1	20	-	keine Nachteile gegenüber Standard
	2- 2	30	-	"
	2- 3	40	-	"
	2- 4	50	-	"
	2- 5	60	-	"
	2- 6	70	-	"
	2- 7	80	-	"
	2- 8	90	-	"
<u>Vergleichsbeispiel</u>				
25	2- 9	ohne Spülung	+	Standard

3. Beispiele für die Behandlung der Oxidschicht nach dem Aufbringen der strahlungsempfindlichen Schicht  
30 mit unterschiedlichen Konzentrationen der gleichen Salzlösung

Ein gemäß den Beispielen unter Punkt 1) gefertigter Flachdruckplattenträger wird nach der Hydrophilierung mit einer Lösung beschichtet, die folgende Bestandteile enthält:

- a) eine Verbindung mit mindestens einer olefinisch ungesättigten Doppelbindung,
- b) ein polymeres, alkalilösliches Bindemittel mit einer Säurezahl größer 10,
- c) einen Photoinitiator,
- d) einen Farbstoff und
- e) ein Lösemittel oder Lösemittelgemisch mit einem Siedepunkt kleiner 200 °C.

In einem speziellen Ausführungsbeispiel enthält die Lösung folgende Bestandteile:

40 3,00 Gew.-% Trimethylolpropantriacrylat,  
 10,00 Gew.-% Copolymer aus Methylmethacrylat und Methacrylsäure mit einer Säurezahl von 190 und  
 einem Molekulargewicht (Mw) nach GPC von 50000 (Polystyrol-Standard),  
 0,05 Gew.-% Dibenzalaceton,  
 0,05 Gew.-% 9-Phenylacridin,  
 45 0,10 Gew.-% eines Azofarbstoffs aus 2,4-Dinitro6-Chlor-Benzoldiazoniumchlorid und 2-Methoxy-5-Acetylamino-N-Cyanoethyl-N-Hydroxyethyl-Anilin und  
 ad. 100 Gew.-% Ethylenglykolmonomethylether.

Der Kopierlackfilm wird zwei Minuten lang bei 125 °C getrocknet und besitzt ein Schichtgewicht von 3,0 g/m<sup>2</sup>.

50 Danach wird die Rückseite der Trägerfolie mit Ca-Salzlösungen, z. B. Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösungen verschiedener Konzentrationen (Tabelle 3), bei 20 bis 90 °C zwischen 1 und 60 s besprüht und dann auf die Vorderseite als SauerstoffNachdiffusionssperrschicht folgende Lösung aufgebracht:  
 2,20 Gew.-% Polyvinylalkohol mit einem Restacetylgruppengehalt von 10,7 %, dessen 4%ige wäßrige Lösung eine Viskosität von 8 mPas besitzt (Mowiol 8-88 der Hoechst AG),  
 55 0,02 Gew.-% sec.-Natrium-Alkansulfonat (Hostapur SAS der Hoechst AG),  
 0,02 Gew.-% Chloracetamid und  
 ad 100 Gew.-% VE-Wasser.

Nach 1-minütiger Trocknung bei 125 °C besitzt die Sperrsicht ein Schichtgewicht von 2,0 g/m<sup>2</sup>.

Die so erhaltenen vorsensibilisierten Flachdruckplatten werden wie in den Beispielen unter Punkt 1) 35 s belichtet und dann in einem Entwicklungsgerät wie in den Beispielen unter Punkt 1) mit einer vorgeschalteten VE-Wasser-Spülung der Vorderseite zur Entfernung der PVAI-Deckschicht bei einer Verarbeitungsgeschwindigkeit von 0,6 m/min in einem Kaliumsilikat-Entwickler mit einem Gesamtkalalgehalt von 0,55 mol/l 5 und einem Gehalt an nichtionischem Netzmittel (Kokosfettalkohol-Polyoxyethylenether mit ca. 8 Oxyethylen-einheiten (Genapol C080 der Hoechst AG)) von 1 g/l entwickelt.

Der Oxidabbau wird wiederum wie in den Beispielen unter Punkt 1) bewertet.

10

Tabelle 3

15

Beispiele	Salzkonzentration	Oxidabbau
3-1	0,02 mol/l	-
3-2	0,04 mol/l	-
3-3	0,10 mol/l	-
20 3-4	0,20 mol/l	-
3-5	0,40 mol/l	-
<u>Vergleichsbeispiele</u>		
25 3-6	ohne Spülung	+
3-7	0 mol/l	+
3-8	0,001 mol/l	0
30 3-9	0,01 mol/l	0

Mit einer Reihe von Einstellungen wird ein Entwicklererschöpfungstest bis zu einer Beladung von 3 m<sup>2</sup> Druckplatten/1 l Entwickler durchgeführt. Bei Vergleichsbeispiel 3-7 zeigt sich danach ein starker und bei 3-8 ein leichter Belag auf den Ahquetschwalzen, während bei Beispiel 3-3 kein Belag sichtbar ist.

35

4. Beispiele von elektrophotographischen Druckformen für die unterschiedlich lange Behandlung der Oxidschicht nach der Hydrophilierung mit der gleichen Salzlösung

Ein wie in den Beispielen unter Punkt 1) bearbeiteter Flachdruckplattenträger wird nach der Hydrophilierung verschieden lang (Tabelle 4) in 0,02 bis 0,4 molare Sr-Salzlösung getaucht und dann mit einer Lösung beschichtet, die folgende Bestandteile enthält:

- einen organischen Photoleiter,
- ein polymeres, alkalilösliches Bindemittel,
- einen Farbstoff und

45 d) ein Lösemittel oder Lösemittelgemisch mit einem Siedepunkt kleiner 100 °C.

In einem speziellen Ausführungsbeispiel enthält die Beschichtungslösung folgende Bestandteile:

5,00 Gew.-% 2,5-Bis(4'-diethylaminophenyl)-1,3,4-oxadiazol,  
 5,00 Gew.-% Kresol-Formaldehyd-Novolakharz (entsprechend den Beispielen 1),  
 0,01 Gew.-% Rhodamin FB (C.I. 45170) und

50 ad 100 Gew.-% Ethylenglykolmonomethylether.

Die Schichten werden zwei Minuten lang bei 125 °C getrocknet und haben ein Schichtgewicht von 5 g/m<sup>2</sup>.

Die so gefertigten, nach dem elektrophotographischen Prinzip arbeitenden Flachdruckplatten werden im Dunkeln mit einer Corona auf -500 V aufgeladen, in Projektion mit 8 Halogenlampen mit je 500 Watt 30 s lang belichtet. Das entstandene latente Ladungsbild wird mit Hilfe einer Magnetwalze mit einem handelsüblichen Toner/Carrier-Gemisch betoniert. Nach Wärmefixierung des Toners werden die Nichtbildstellen mit folgender Lösung entfernt:

5

Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	2,0 Gew.-%
NaOH	0,2 Gew.-%
Ethylenglykol	15,0 Gew.-%
n-Propanol	10,0 Gew.-%

Untersucht wird, inwieweit es beim 5 Minuten erforderten Entschichtungsvorgang zu einem Angriff auf die Oxidschicht des Trägers kommt.

10

Tabelle 4

15

20

	Tauchzeit in Sekunden	Oxidabbau
15	0	+
	1	-
	2	-
	5	-
	10	-
	60	-

Wie der Tabelle 4 zu entnehmen ist, kommt es nur beim Unterlassen einer Behandlung mit der Salzlösung zu einem erheblichen oxidabbau, während schon ein sehr kurzes Eintauchen in die Salzlösung (1 s) den Oxidabbau unterbindet.

25

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Flachdruckformen aus aufgerauhten, eloxierten und hydrophilierten Flachdruckplatten, die strahlungsempfindlich beschichtet, belichtet und in einer wäßrig-alkalischen Lösung entwickelt werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Flachdruckplatte nach der Hydrophilierung mit einer Salzlösung eines zwei- oder mehrwertigen Kations in einer Konzentration von mindestens 0,02 mol/l behandelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Applizierung der Salzlösung durch Sprühen, Tauchen oder Spülen nach der Hydrophilierung der Vorderseite und vor dem Aufbringen der strahlungsempfindlichen Beschichtung auf die Flachdruckplatte erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Rückseite der Flachdruckplatte zugleich mit der Vorderseite mit der Salzlösung gespült wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Spülung der Rückseite der Flachdruckplatte mit der Salzlösung nach der Hydrophilierung und nach dem Aufbringen der strahlungsempfindlichen Beschichtung erfolgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Salzlösung im Bereich von 0,04 bis 0,4 mol/l liegt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Salzlösung 20 bis 90 °C beträgt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Einwirkzeit der Salzlösung zwischen einer Sekunde und einer Minute liegt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kation der Salzlösung ein Ion eines Elements der 2. oder 3. Hauptgruppe oder der 3. Nebengruppe des Periodensystems ist.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kation Calcium ist.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kation der Salzlösung ein Ion eines Elements aus der Gruppe V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Sn und Pb ist.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrophilierung mit Polyvinylphosphonsäure erfolgt.
12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrig-alkalische Lösung Silikat enthält.
13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Salzlösung ein Salz aus der Gruppe 10 MgCl<sub>2</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ca-Acetat, SrCl<sub>2</sub>, Sr-Lävulinat, BaCl<sub>2</sub>, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ScCl<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, LaCl<sub>3</sub>, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, TiCl<sub>3</sub>, VSO<sub>4</sub>, CrCl<sub>2</sub>, MnBr<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>2</sub> oder Pb-Acetat enthält.
14. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Flachdruckplatte vor dem Aufbringen einer strahlungsempfindlichen Beschichtung zwischen 1 und 60 s in eine mehr als 0,02 molare Ca-Salzlösung bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 90 °C eingetaucht wird.
15. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Rückseite der Flachdruckplatte nach dem Aufbringen einer strahlungsempfindlichen Beschichtung zwischen 1 und 60 s bei 20 bis 90 °C mit einer Ca-Salzlösung im Konzentrationsbereich vom 0,02 bis 0,40 mol/l besprüht wird.
16. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Flachdruckplatte nach der Hydrophilierung und vor dem Aufbringen einer strahlungsempfindlichen Beschichtung 1 bis 60 s lang in eine 0,02 bis 0,4 molare Sr-Salzlösung eingetaucht wird.
17. Flachdruckform, hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Aluminiumträger der Flachdruckplatte mit einem Kopierlackfilm mit einem Filmgewicht von 1 bis 3 g/m<sup>2</sup> beschichtet ist und daß der Kopierlackfilm durch Trocknen einer Kopierlacklösung, die folgende Bestandteile enthält, gebildet ist:
  - a) ein Kresol-Formaldehyd-Novolakharz,
  - b) ein Veresterungsprodukt eines 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4- oder 5-sulfonylchlorids mit einem Phenolderivat,
  - c) eine bei Bestrahlung eine starke Säure bildende Verbindung,
  - d) einen kationischen Farbstoff und
  - e) ein Lösemittel oder Lösemittelgemisch mit einem Siedepunkt kleiner 200 °C.
18. Flachdruckform, hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Aluminiumträger der Flachdruckplatte mit einem Kopierlackfilm mit einem Filmgewicht von 1 bis 3 g/m<sup>2</sup> beschichtet ist und daß der Kopierlackfilm durch Trocknen einer Kopierlacklösung, die folgende Bestandteile enthält, gebildet ist:
  - a) ein Kresol-Formaldehyd-Novolakharz,
  - b) ein Veresterungsprodukt eines 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4 oder -5-sulfonylchlorids mit einem Phenolderivat,
  - c) eine bei Bestrahlung eine starke Säure bildende Verbindung,
  - d) einen kationischen Farbstoff und
  - e) einen Kieseläurefüllstoff mit einer mittleren Korngröße von 3 bis 5 µm,
  - f) ein Tensid auf Basis von Dimethylsiloxan- und Ethylenoxideinheiten und
  - g) ein Lösemittel oder Lösemittelgemisch mit einem Siedepunkt kleiner 200 °C.
19. Flachdruckform, hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Aluminiumträger der Flachdruckplatte mit einem Kopierlackfilm, dessen Filmgewicht 1 bis 5 g/m<sup>2</sup> beträgt, beschichtet ist und daß der Kopierlackfilm durch Trocknen einer Kopierlacklösung, die folgende Bestandteile enthält, gebildet ist:
  - a) eine Verbindung mit mindestens einer olefinisch ungesättigten Doppelbindung,
  - b) ein polymeres, alkalilösliches Bindemittel mit einer Säurezahl größer 10,
  - c) einen Photoinitiator,
  - d) einen Farbstoff und
  - e) ein Lösemittel oder Lösemittelgemisch mit einem Siedepunkt kleiner 200 °C.

20. Flachdruckform, hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Aluminiumträger der Flachdruckplatte mit einer strahlungsempfindlichen elektrophotographischen Schicht, deren Schichtgewicht 3 bis 8 g/m<sup>2</sup> beträgt, beschichtet ist und daß diese Schicht durch Trocknen einer Beschichtungslösung, die folgende Bestandteile enthält, gebildet ist:

5      a) einen organischen Photoleiter,  
          b) ein polymeres, alkalilösliches Bindemittel,  
          c) einen Farbstoff und  
          d) ein Lösemittel oder Lösemittelgemisch mit einem Siedepunkt kleiner 100 °C.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 7258

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.5)
X	EP-A-0 069 320 (HOECHST AG) * Seite 11, Zeile 1 - Seite 15, Zeile 3 * * Ansprüche 11,12 * ---	1-20	B41N3/03
X	EP-A-0 218 160 (EASTMAN KODAK)  * Seite 3, Zeile 33 - Seite 5, Zeile 35 * ---	1-3, 5-10, 13-20	
A	EP-A-0 154 200 (HOECHST AG)  -----		
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. CL.5)			
B41N			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchiert DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 17 NOVEMBER 1992	Prüfer HAENISCH U.P.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		